

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-252464

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 37/02	301		B01J 37/02	301 R
23/34			23/34	Z
23/88			23/88	Z
27/192			27/192	Z
C07C 27/00	330		C07C 27/00	330
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全12頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-309121
 (22) 出願日 平成7年(1995)11月28日
 (31) 優先権主張番号 P 4 4 4 2 3 4 6 . 2
 (32) 優先日 1994年11月29日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
 フェン カールーボッシューストラーセ
 38
 (72) 発明者 アンドレアス テンテン
 ドイツ連邦共和国 マイカムマー シラー
 シュトラーセ 4
 (72) 発明者 ペーター ヴァイドリッヒ
 ドイツ連邦共和国 マンハイム ヨット
 7.2
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造方法、外殻触媒、アクリル酸、アクロレイン及びメタクロレインの製造方法、並びに接
 触気相酸化する方法

(57) 【要約】

【解決手段】 液状結合剤として、水20～90重量%及び、常圧(1 a t m)での沸点又は昇華温度が>100℃である有機化合物10～80重量%からなる溶液を使用する担体成形体の表面上に塗布された触媒活性の酸化物材料とからなる触媒を製造する方法

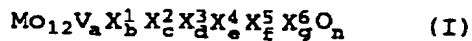
【効果】 本発明による方法により、多様に調節可能な外殻の厚さ、酸化物の活性材料高い付着性と同時に、その完全に十分な比表面積、表面並びに多様な担体成形体にわたって観察される得られた外殻の厚さの高められた均一性、この製造方法の十分な生産効率が達成される

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体成形体をまず液状結合剤で湿らせ、その後、乾燥した微細粒の活性の酸化物材料を、湿らされた担体成形体の表面と接触させることにより活性の酸化物材料の層を付着させ、引き続き、活性の酸化物材料で被覆された湿った担体成形体から液状結合剤を除去することにより、担体成形体と、担体成形体の表面上に設置された触媒活性の酸化物材料とからなる触媒を製造する方法において、液状結合剤として、水20～90重量%及び、常圧（1atm）での沸点又は昇華温度が>100℃である有機化合物10～80重量%からなる溶液を使用することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 長さ2～10mm、外径4～10mm及び壁厚1～4mmの中空シリンダー状の担体成形体、並びにその担体成形体の外面に設置された、一般式I：

【化1】



〔式中、変数は次のものを表す：

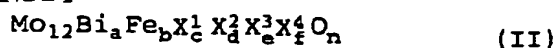
- X¹ W, Nb, Ta, Cr及び／又はCe
 X² Cu, Ni, Co, Fe, Mn及び／又はZn
 X³ Sb及び／又はBi
 X⁴ 少なくとも1種又はそれ以上のアルカリ金属
 X⁵ 少なくとも1種又はそれ以上のアルカリ土類金属
 X⁶ Si, Al, Ti及び／又はZr
 a 1～6
 b 0.2～4
 c 0.5～18
 d 0～40
 e 0～2
 f 0～4
 g 0～40及び

n I中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数〕で示される触媒活性の酸化物材料からなり、その際、設置された触媒活性の酸化物材料が、10～1000μmの層厚で設置されており、20～30m²/gの触媒活性比表面積を有し、かつ回転皿一作業試験において<10重量%の摩耗を有する外殻触媒。

【請求項3】 アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法において、触媒として請求項2記載の外殻触媒と一緒に使用することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項4】 長さ2～10mm、外径4～10mm及び壁厚1～4mmの中空シリンダー状の担体成形体、並びにその担体成形体の外面に塗布された、一般式II：

【化2】



〔式中、変数は次のものを表す：

X¹ ニッケル及び／又はコバルト

X² タリウム、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、

X³ リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ及び／又はタングステン、

X⁴ ケイ素、アルミニウム、チタン及び／又はジルコニウム

a 0.5～5

b 0.01～3

c 3～10

d 0.02～2

e 0～5

f 0～10及び

n II中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数〕で示される触媒活性の酸化物材料からなり、その際、塗布された触媒活性の酸化物材料が、10～1000μmの層厚で設置されており、20～30m²/gの触媒活性比表面積を有し、かつ回転皿一作業試験において<10重量%の摩耗を有する外殻触媒。

【請求項5】 プロペン又はトープタノール又はイソブタン又はイソブテン又はトープチルメチルエーテルの気相接触酸化によりアクロレイン又はメタクロレインを製造する方法において、触媒として請求項4記載の外殻触媒と一緒に使用することを特徴とするアクロレイン又はメタクロレインの製造方法。

【請求項6】 触媒として請求項1に記載された方法による生成物を使用することを特徴とする接触気相酸化する方法。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、担体成形体をまず付着液（液状結合剤）で湿らせ、その後、乾燥した微細粒の活性の酸化物材料を湿った担体成形体の表面と接触させることにより活性の酸化物材料の層（外殻）を付着させ（設置し）、引き続き活性の酸化物材料で被覆された湿った担体成形体から付着液を除去することによる、担体成形体とその担体成形体の表面に塗布された触媒活性酸化物材料とからなる触媒の製造方法に関する。

40 【0002】更に、本発明は、担体成形体と、担体成形体の表面に塗布された触媒活性の酸化物材料とからなり、外殻触媒として表される触媒、並びにこのような外殻触媒の使用に関する。

【0003】

【従来の技術】一般に、酸化化学反応は、頻繁に、有利には、触媒活性酸化物を用いて気相中で実施できることが公知である。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2351151号明細書は、気相で触媒活性酸化物材料を用いた3～5個のC原子を有するオレフィンの接触酸化、アンモ酸化並びに酸化的脱水素に関する。例

例えばこの実施態様は、ブタンジエンの無水マレイン酸への反応、プロペンのアクロレインへの反応、アクロレインのアクリル酸への反応、プロペンのアクリルニトリルへの反応並びに2-ブテンのブタジエンへの反応を開示している。ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第1642921号明細書及びドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2106796号明細書は、芳香族及び不飽和の炭化水素、ナフタレン、 α -キシレン、ベンゼン又はn-ブテンのカルボン酸又はその無水物への接触気相酸化を教示している。例えばこの実施態様は α -キシレンの無水フタル酸への反応並びにブタンジエンの無水マレイン酸への反応を開示している。ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2526238号明細書からは、触媒活性酸化物材料を用いたアクロレイン又はメタクロレインの接触気相酸化によるアクリル酸又はメタクリル酸の製造が公知である。ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2025430号明細書は、インダンの例えばアントラキノンの接触気相酸化に 10 関している。触媒活性酸化物材料は、酸素の他に単に1種の他の元素又は1種以上の他の元素(多元素酸化物材料)が含まれる。

【0004】1種以上の金属元素、特に遷移金属元素を有する触媒活性酸化物材料が特に頻繁に用いられる。この場合、複合金属酸化物材料について述べられる。通常、多元素酸化物材料は、元素状の構成要素の酸化物の簡単な物理的混合物ではなく、これらの元素の複合的ポリ化合物(komplexen Polyverbindungen)の不均一系の混合物である。

【0005】原則として、このような接触気相酸化の大規模工業的な実現化は固定床反応器中で行われる。つまり、反応ガス混合物を静止する触媒堆積物に貫流させ、 30 その中での滞留時間の間に酸化化学反応が行われる。

【0006】たいていの接触気相酸化は、著しく発熱性で進行するため、この酸化は応用技術的に有利に、多接触管-固定床反応器中で実施される。接触管装置は通常の場合、数メートルに達し、接触管の内径は均一で数センチメートルである。接触管の周囲を流れる熱交換剤はプロセス熱を運び去る(例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4431975号及びドイツ連邦共和国特許出願公開第4431949号明細書参照)。

【0007】微細粒の粉末状の触媒活性酸化物材料からなる固定床堆積物は、接触気相酸化の実施にはあまり適していない、それというのも、この気相酸化は、出発反応ガス混合物による経済的負荷を液圧輸送なしでは持ちこたえられないためである。

【0008】つまり、通常、触媒活性酸化物材料から、縦方向の長さは接触管の内径の寸法に合わせて原則として数ミリメートルである成形体が成形される。

【0009】このような成形体の有利な形状として、米国特許(US-A)第4366093号明細書は一般的 50

な中空シリンダー(リング)を推奨している。高さ及び外径は3~6mmで、壁厚は1~1.5mmである。付形方法として、米国特許(US-A)第4366093号明細書は完全触媒(Vollkatalysator)のタブレット成形又は押出成形(全体の中空シリンダーは触媒活性材料からなり、この材料は場合により微細粒の不活性材料で希釈されている)又は担体触媒のリング状担体の含浸を挙げている。 ≤ 1.5 mmの壁厚のリング状の完全触媒の欠点は、それを接触管中へ充填する際に完全に十分な機械的安定性を有していないことにある。担体触媒に関する欠点は、この担体触媒が溶液から形成することができるような酸化性活性材料に制限されることである。更に、1回の含浸では活性材料がわずかに吸収されるだけである。

【0010】米国特許(US-A)第4438217号及び米国特許(US-A)第4522671号明細書は、アクロレインもしくはメタクロレインの気相接触酸化による製造のために、主成分としてモリブデンを含んだ複合金属酸化物をベースとする、3~10mmの外径、外径の0.1~0.7倍の内径及び外径の0.5~2倍の高さの完全触媒-リングを推奨している。壁厚の下限として、必要な機械的安定性の点でちょうど1mmが可能であると判断される。しかし、大きな壁厚の欠点は、それに伴い反応区域からの拡散経路の延長が生じ、このことは不所望の副反応を促進し、それにより目的生成物の選択性が減少する。

【0011】米国特許(US-A)第4537874号明細書は、 α 、 β -モノエチレン性不飽和アルデヒドの気相接触酸化による製造のために、同様に、主成分としてモリブデンを含有する複合金属酸化物をベースとする完全触媒-リングからなる堆積物を推奨している。この中空シリンダーの壁厚は全ての実施例において2mmであった。

【0012】完全触媒-リングの場合に生じる、必要な機械的安定性(増大する壁厚)と反応帯域からの拡散経路の制限(減少する壁厚)との間の矛盾を、その他特に有利なリング形状を維持しながら解消するために、リング状の外殻触媒が見出された。この機械的安定性は、リング状の担体により保証され、リング表面上に所望の層厚で触媒活性酸化物材料を設置することができる。

【0013】しかし、外殻触媒の場合の問題は、全く一般的に、工業的規模でのその製造であり、つまりこの外殻触媒は、工業的規模で次のように製造される:触媒活性の観点で必要な層厚を有し、この触媒活性外殻は必要な厚さで十分に担体成形体の表面に付着し、1つの担体成形体の表面にわたり観察される外殻の厚さはできる限りわずかな変動を有し、異なる担体成形体の表面にわたり観察される外殻の厚さはできる限りわずかな変動を有し、活性材料の質量単位に対して、触媒活性の比表面積の大きさが十分であり、かつ製造方法の生産効率が十分

である。

【0014】このことは、特に、中空シリンダー状の担体成形体の場合に、球形の支持体と異なり、その回転挙動が優先方向を有しており、先行技術において触媒活性の酸化剤量を有する外殻触媒の製造方法が、主に球形の外殻触媒に限定されていることの原因となっている。

【0015】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2025430号明細書から、触媒活性酸化物材料をベースとする外殻触媒が、プラズマ溶射法又はフレーム溶射法を用いて触媒活性材料を担体成形体上に塗布することにより製造できることは公知である。この方法の適用性に関する欠点は、少なくとも1種の主成分の融点がフレーム溶射バーナー又はプラズマ溶射バーナーの作業温度になければならないことである。この方法のもう一つの欠点は、原則として触媒活性比表面積の大きさが十分でないことにある。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2025430号明細書の全ての例示された実施態様は球形の外殻触媒である。比較例として、このドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2025430号明細書は、シュウ酸及び触媒活性酸化物材料を溶解して含有する水溶液を、熱した球形の担体上に吹き付けて、球形の外殻触媒を製造する方法を包含している。この方法の欠点は、水に溶解可能な触媒活性酸化物材料の場合にのみ適用することができることである。更に、不規則な外殻の厚さが生じ、並びに熱い球形担体の表面で溶剤を急激に蒸発させるために不十分な外殻の付着が生じる。同様に、この方法は少なからぬ活性材料の損失を引き起こす。

【0016】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第1642921号明細書は、熱い球形の担体成形体上に、酸化物の活性材料を溶解した又は懸濁した形で含有する液体を吹き付けることにより球形の酸化物の外殻触媒の製造方法に関する。溶剤もしくは懸濁媒体として、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第1642921号明細書は水又は有機溶剤、例えばアルコールもしくはホルムアミドを推奨している。ここでも、吹き付けられた材料が熱い担体と接触した途端、水もしくは溶剤は急激に蒸発し、これが外殻の付着強度を低下させるという欠点がある。

【0017】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2510994号明細書の教示は、リング状の担体を包含するという差異があるが、根本的に、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第1642921号明細書の教示と一致する。この明細書は、更に、主にバナジウム-チタン-混合酸化物からなるような触媒活性酸化物材料に限定している。

【0018】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2106796号明細書から、触媒的に有効な酸化物の材料の水性懸濁液を、運動させた担体成形体上に吹き付けることによる外殻触媒の製造は公知である。こ

の方法は酸化物の活性材料を溶解して含有する水溶液の吹き付けに対して記載したと同様の欠点を有している。このことは、特に加熱された担体成形体上に吹き付ける際に該当する。この欠点は、結合剤として水性のポリマー分散液の併用を推奨することによっても排除できず、むしろ、ポリマー分散液の存在が制御するのが難しい塗膜形成プロセスにより被覆行程を更に困難にしている。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-AS）第2106796号明細書は使用可能な担体成形体としてシリンダーを挙げているが、例えばその実施態様には相応する実施例が含まれていない。

【0019】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2626887号明細書は、水性懸濁液を単に25～80℃の温度を有する球形担体上に吹き付けることにより、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2106796号明細書の欠点を回避することを試みている。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909671号明細書の第5頁10行によると、この方法の場合に、吹き付けられた球形担体の接着が生じることがあるとしている。酸化物の触媒活性外殻の担体成形体の表面上での接着性の向上のために、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2626887号明細書は、無機ヒドロキシ塩を吹き付ける水性懸濁液中へ混入し、これを水溶液中でヒドロキシドに加水分解し、外殻触媒が仕上がった後に、触媒活性酸化物材料の触媒的に中立の成分を形成させることを推奨している。しかし、この方法の欠点は、この方法が酸化物の活性材料の希釈を必要とすることである。可能な担体成形体として、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2626887号明細書には、リング及びシリンダーも挙げられているが、実施例の全体は球形の外殻触媒に限定している。

【0020】ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909670号明細書の教示は、本質的にドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2626887号明細書の教示に一致する。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909670号明細書の記載によると、懸濁媒体として、水とアルコールとの混合物も使用することができるとされている。触媒活性酸化物材料の懸濁液の吹き付けが完了した後、熱空気を導入することにより湿分を除去している。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909670号明細書の例示された実施態様は、リング状の外殻触媒も包含している。しかし、全ての例示された実施態様において、懸濁媒体として単に水を使用しているだけである。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909670号明細書の方法の欠点は、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2626887号明細書との関連で既に記載したように、噴霧された成形体が凝集する傾向にあることである。さらに、リング状の外殻触媒の場合に

は、結果的に生じる酸化物材料の外殻の触媒活性の比表面積が原則として不十分である。

【0021】英国特許(GB)第1331423号明細書は、触媒前駆体及び、常圧で少なくとも150℃の沸点を有し、かつ水溶性である有機補助物質から水性懸濁液又は水溶液を形成させ、これに担体成形体を添加し、折に触れて攪拌しながら液体成分を蒸発により除去することを特徴とする、球形の酸化物の外殻触媒の製造方法に関する。引き続き、こうして得られた被覆された担体成形体をか焼し、触媒前駆体層を活性の酸化物に変換させる。この方法の欠点は、結果として得られた外殻触媒が比較的不均一な外殻厚さを有することである。更に、担体成形体表面上での外殻の付着は不十分である、それというのも、触媒前駆体材料のか焼は、原則として無制御でガス状の化合物を放出し、この化合物がこの構造を弛めているためである。

【0022】欧州特許出願公開(EP-A)第286448号明細書及び欧州特許出願公開(EP-A)第37492号明細書は、既に記載された吹き付け方法及び英国特許(GB)第1331423号明細書の方法による外殻触媒の製造を推奨しているが、これは既に前記した欠点を有している。

【0023】欧州特許(EP-B)第293859号明細書は、遠心流-被覆装置の適用による球形の外殻触媒の製造方法を開示している。この方法は、1つの球表面にわたり及び異なる球表面にわたり観察される特に均質に加工された外殻厚さを生じる。この欧州特許(EP-B)第293859号明細書の方法の欠点は、欧州特許(EP-B)第293859号明細書が、球形担体に触媒活性酸化物材料を直接でなく、その触媒活性酸化物材料の前駆材料で被覆させることを推奨していることである。後者の前駆材料は高温(数百℃)で引き続き燃焼(か焼)させて前者の触媒活性酸化物材料に変換する。原則として、このか焼を用いて自発的に、つまり程度に差があるが制御不能に進行する前駆材料中に含まれる成分の熱的分解と平行してガス状生成物が生じ、このガス状生成物は一方で特別な孔分布ならびに(15m²/gまで)高められた触媒活性の比表面積を生じさせるが、他方では担体成形体表面上での触媒活性外殻の付着を減少させる。被覆後のか焼は、か焼の際に欠陥チャージを生じることがある点でも欠点である(例えば不完全なか焼雰囲気の場合)。この処理は既に実施された被覆の場合に著しく複雑である。結合剤として、欧州特許(EP-B)第293859号明細書は、硝酸アンモニウム、黒鉛およびデンプンの他に、水、アルコール及びアセトン挙げている。

【0024】ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2526238号明細書、米国特許(US)第3956377号明細書及びドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第235151号明細書からは、球形担

体をまず結合剤として水又は他の液体、例えば石油エーテルで湿らせる球形の酸化物-外殻触媒の製造方法が公知である。引き続き、この触媒活性酸化物材料を、結合剤で湿らせた担体材料上へ、湿った担体材料を粉末状の触媒活性酸化物材料中で転がすことにより設置する。この方法の欠点は、達成可能な外殻の厚さが、担体の側から吸収された結合剤の量が全体の収容されるべき粉末状の酸化物の結合を決定するため、担体の結合剤吸収能力により制限されることである。この方法のもう一つの欠点は、被覆行程の間のそれぞれの表面層の湿潤程度が常に変化することにある。つまり、基層は未被覆の担体の湿分に当たる。引き続き、更なる活性材料を次々と付着させるためには、湿分はようやくその基層を通してその表面に移動しなければならない。結果として、タマネギ状の外殻構造が得られ、その際、特に重なり合う層の相互の付着は十分ではない。従って、圧力の影響が、原則として個々の層の連続する剥離を引き起こす。全ての実施例において、水が唯一の結合剤として使用されている。

【0025】ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2909671号明細書は、ここに記載された方法の欠点を、球形の担体成形体を、傾斜して回転する回転皿中に充填することにより減少させることを試みている。この回転する回転皿は、球形の担体成形体を、一定の間隔で連続して配置されている2つの供給装置のもとで周期的に案内する。2つの供給装置の第1のものは、球形担体に水を吹き付け、制御して湿らせるノズルに相当する。第2の供給装置は、吹き付けられた水の噴霧錐の外側にあり、微細粒の酸化物の活性材料を(例えばシェーキングコンベヤにより)供給するために用いられる。制御して調湿された球形担体は供給された触媒粉末を収容し、この粉末は回転運動により球形担体の外側表面上にまとまった外殻に圧縮される。このように下地が被覆された球形担体は、いわゆる新しい担体成形体として継続する回転の経過において再びスプレーノズルを通過し、その際同様の方法で制御して調湿され、継続運動の経過で微細粒の酸化物材料のもう一つの層を次々と収容する。記載された方法では外殻の厚さが根本的に意図して調節することができる。更に、外殻の構造の均一性が改善される。熱空気の導入により、結合剤として使用された水は最終的に除去することができる。前記した方法のもう一つの利点は、供給された微細粒の酸化物の活性材料を、被覆の間に完全に収容されるように設定することができ、その結果、活性材料の損失がなくなる。しかし、前記の方法の欠点は、結合剤である水の単独使用が球形担体の表面での外殻の全面的に十分な付着を生じないことである。更に、原則として、生じた酸化物の活性材料外殻の活性の比表面積は完全に十分ではない。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題

は、先行技術の方法の欠点を示さない、特にリング状の酸化物の外殻触媒の製造のために適した、担体成形体と担体成形体の表面に設けられた触媒活性酸化物とからなる触媒の製造方法である。これは、球形の外殻触媒と比較して、同等の活性材料、層厚及び体積比活性 (volumenspezifischer Aktivitaet) の場合、特に固定床堆積物に沿ってわずかな圧力低下を示す点で有利である。つまり、一定の反応器負荷 (時間単位あたり反応器に供給される反応混合物の量) の場合、ガス状の反応体のわずかな部分圧が構成される。これは、発熱性の触媒固定床一気相酸化において個々の接触管に沿って流動方法へ通常移動する温度最大 (ホットスポット) が減少する振幅 (reduzierte Amplitude) を有する結果を伴う。これは、使用した酸化物の活性材料の寿命 (耐用時間) によって有利に作用する。球形を有する外殻触媒に対してリング状の外殻触媒のもう一つの利点は、管束反応器の温度挙動が、接触管を取り巻く温度調節媒体の進入温度の変動に関してあまり感度よく反応しないことである。この進入温度が例えば偶然1℃上昇した場合、接触管内のホットスポット温度は通常1℃よりも大きく上昇する。しかし、このようなより高い上昇は、リング状の外殻触媒の場合 (同様の活性材料、外殻厚さ及び体積比活性であると仮定して) あまり際立たない。

【0027】

【課題を解決するための手段】本発明の根底をなす課題は、担体成形体をまず液状結合剤で湿らせ、その後、乾燥した微細粒の活性酸化物材料を湿った担体成形体の表面と接触させることにより付着させ、引き続き、液状結合剤を活性の酸化物材料で被覆された湿った担体成形体から除去することで、担体成形体と、担体成形体の表面上に設置された触媒活性酸化物材料からなる触媒の製造方法において、液状結合剤として、水20～90重量%及び常圧 (1 atm) で $>100^{\circ}\text{C}$ 、有利に $>150^{\circ}\text{C}$ の沸点又は昇華温度の有機化合物10～80重量%からなる溶液を使用することを特徴とする触媒の製造方法により解決される。有利に本発明により使用すべき液体結合剤の有機成分は10～50重量%及び特に有利に20～30重量%である。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明による液体結合剤の有機成分として、特に1価又は多価の有機アルコール、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール又はグリセリン、1価又は多価の有機カルボン酸、例えばプロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸又はマレイン酸、アミノアルコール、例えばエタノールアミン又はジエタノールアミン、1価又は多価の有機アミド、例えばホルムアミド又は単糖及びオリゴ糖、例えばグルコース、フルクトース、サッカロース又はラクトースが適している。特に、常圧で沸点又は昇華温度が触媒活性酸化物の製造のために適用される

か焼温度を下回るか、又は酸素の存在で触媒活性酸化物材料に接してか焼温度より下でガス状成分へ分解するような有機成分が有利である。通常、か焼温度は $\leq 500^{\circ}\text{C}$ 、頻繁に $\leq 400^{\circ}\text{C}$ 及び特に $\leq 300^{\circ}\text{C}$ である。本発明により、常圧で沸点が 100°C を上回る、特に 150°C を上回るような液状結合剤が特に有利である。

【0029】本発明による方法の利点は、結合剤として純粋な水の使用と異なり、妥当性の要求なしで、特に本発明による液状の結合剤が微細粒の酸化物の活性材料並びに担体成形体をより良好に湿らせることができることに起因する。

【0030】担体成形体の材料は、有利に化学的に不活性であり、つまり、この材料は、本発明により製造された外殻触媒により触媒される気相酸化の進行において本質的に干渉しない。担体成形体の材料として、本発明により、特に酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸塩、例えば粘土、カオリン、ステアタイト、軽石、ケイ酸アルミニウム及びケイ酸マグネシウム、炭化ケイ素、二酸化ジルコニウム及び二酸化トリウムが挙げられる。

【0031】担体成形体の表面は粗面であるのが有利である。それというのも、高められた表面粗さは原則として酸化物の活性材料の設置された外殻の付着性を高めるためである。担体成形体の表面粗さ R_a が $40\sim 200\mu\text{m}$ 、有利に $40\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内にあるのが有利である (Fa. Hommelwerke社のホンメルテスター "Hommel Tester fuer DIN-ISO Oberflaechenmessgroesen" を用いて DIN 4768 第1頁により測定)。この担体材料は多孔性又は無孔性であることができる。この担体材料は無孔性であるのが有利である (担体成形体の体積に対する孔の総容量が ≤ 1 体積%である)。

【0032】原則として、本発明による方法のために担体成形体の任意の形状が挙げられる。その最大寸法は原則として $1\sim 10\text{mm}$ である。しかし、有利に球形又はシリンダー形、特に中空シリンダー形が担体成形体として適用される。

【0033】担体成形体としてシリンダー形を使用する場合、その長さは有利に $2\sim 10\text{mm}$ で、その外径は $4\sim 10\text{mm}$ である。リング状の場合には、壁厚はさらに通常 $1\sim 4\text{mm}$ である。リング状の担体成形体が $3\sim 6\text{mm}$ の長さ、 $4\sim 8\text{mm}$ の外径及び $1\sim 2\text{mm}$ の壁厚を有するのが特に有利である。 $7\text{mm}\times 3\text{mm}\times 4\text{mm}$ (外径 \times 長さ \times 内径) の形状のリングが特に有利である。

【0034】本発明により担体成形体上に設けられた触媒活性の酸化物材料の厚さは、有利に、原則として $10\sim 1000\mu\text{m}$ である。特に、リング状の担体成形体の場合には $10\sim 500\mu\text{m}$ 、特に $100\sim 500\mu\text{m}$ 、特に有利に $200\sim 300\mu\text{m}$ が有利である。

【0035】担体成形体の表面に設けられた触媒活性の酸化物材料の微粉度はもちろん所望の外殻の厚さに適合

させられる。100～500 μ mの層厚の有利な範囲に対して、特に50%の粉末粒子が1～10 μ mのメッシュ幅の篩を通過し、50 μ mを上回る最大寸法を有する粒子の割合が1%より少ないような活性材料粉末が適している。原則として、粉末粒子の最大寸法の分布は製造によってガウス分布に一致する。

【0036】所望の外殻厚さの達成のために、本発明による方法は、有利に周期的に繰り返される。つまり、下地が被覆された担体成形体が形成され、次いで後続するその次の期に本発明によりまず湿らせられ、次いで、被覆すべき「担体成形体」と乾燥した微細粒の酸化物活性材料とを次々と接触させる。

【0037】従って、工業的規模で本発明による方法を実施するために、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909671号明細書に開示された方法原則を適用することが推奨されるが、水の代わりに本発明による液状結合剤を適用する。

【0038】つまり、被覆すべき担体成形体は、有利に傾斜して（傾斜角は原則として30～90°である）回転する回転容器（例えば回転皿又は被覆釜）が適している。回転する回転容器は特に球形又はシリンダー状、特に中空シリンダー状の担体成形体を、一定の間隔で連続して配置された2つの供給装置の下方を横切って通過する。2つの供給装置の第1のものは、回転する回転皿中で転動する担体成形体に本発明により使用すべき液状結合剤を吹き付けかつ制御して湿らせるノズルに相当する。第2の供給装置は吹き付けられる液状結合剤の噴霧錐の外側にあり、微細粒の酸化物の活性材料を（例えばシェーキングコンベアを介して）供給するために用いられる。制御して湿らされた球形担体は、供給された触媒粉末を収容し、この粉末は転動運動によりシリンダー又は球形の担体成形体の外側の表面上でまとまった外殻に圧縮される（中空シリンダーの担体成形体の内側の円内では、このような圧縮運動が行われず、従って本質的に未被覆のままである）。

【0039】必要な場合に、こうして下地が被覆された担体成形体は後続する回転の経過において再びスプレーノズルに通され、その際、制御されて湿らせられ、継続運動の経過においてもう1層の微細粒の酸化物の活性材料を収容することができる（中間乾燥は原則として必要でない）。本発明により使用された液状結合剤の除去は、例えば最終的な熱供給により、例えばN₂又は空気のような加熱ガスの作用により行うことができる。本発明による方法の前記の実施態様の特別な利点は、1つの作業工程において、2つ又はそれ以上の異なる活性酸化物材料からなる層状の外殻を製造することができる点にある。この場合、重要なのは、本発明による方法は、相互に重なった層同士並びに担体成形体の表面上の下地層との完全に十分な付着が生じることである。このことは、リング状の担体成形体の場合にも通用する。

【0040】本発明による方法の前記した実施態様によって、担体成形体の被覆すべき表面の調湿が制御して行うことができるのが重要である。簡単に表現すると、担体表面は、有利にこれが液状結合剤を吸着して有しているが、担体表面上に液相自体は視覚的に出現しない程度に湿らせるのが有利である。担体成形体表面が湿りすぎの場合には、微細粒の触媒活性酸化物材料は表面上に付着する代わりに、凝集して凝集体を形成する。これについての詳細な記載はドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2909671号明細書に見出される。

【0041】本発明による方法の利点は、使用した液状結合剤の最終的な除去を、制御して、例えば蒸発及び／又は昇華により行うことができることにある。最も簡単な場合には、熱ガスの作用により相応する温度（頻繁に50～150℃）で行うことができる。しかし、熱ガスの作用により、前乾燥を惹起するだけである。最終的な乾燥は、例えば任意の種類の乾燥炉（ベルト乾燥器）中で行うことができる。作用する温度は、酸化物の活性材料の製造のために適用されるか焼温度を上回らないのが好ましい。

【0042】意想外に、多数の極性有機結合剤成分は酸化物材料に接して高めた温度で（この温度は前記したか焼温度を下回る）及び空気酸素の存在で、ガス状の成分、例えばギ酸、H₂O、CO₂又はCOに分解することが見出された。意想外に、この分解は、原則として担体成形体の表面上の酸化物の外殻の付着性を減少させずに行われる。しかし、他方で、この場合、酸化物の活性材料の比表面積の向上が達成される。それにより、多様な酸化物の活性材料に対して最初に、酸化物の外殻の付着性に関して並びに外殻中に存在する酸化物の活性材料の触媒活性比表面積に関して全面的に十分であるリング状の外殻触媒を提供することが可能である。

【0043】比表面積O（m²/g）に関する記載は、本明細書において、DIN66131による測定に関する（ブルナウアー-エメット-テラー（BET）によるガス吸着（N₂）により固体の比表面積を測定する）。通常、まず未被覆の担体成形体についての表面積を、引き続き外殻触媒についての表面積を測定するように実施される。次いで、減算により外殻の酸化物活性材料についての所望の値が生じる。外殻の酸化物の活性材料は微細粒の触媒的に不活性の酸化物（気相反応に応じて頻繁にSi、Al、Zr及び／又はTiの酸化物）で数倍に希釈されている。本明細書中で酸化物の活性材料の比表面積とは、この不活性の希釈材料の寄与を除いたOの値を意味する。この不活性の希釈剤は原則としてそれ自体触媒の製造の際に添加されるため、表面積並びに質量に対するその寄与がまず測定される。Oは次の式により得られる：

【0044】

【数1】

$$O = \frac{\text{外殻の全表面積} - \text{外殻中に含まれた不活性希釈剤の表面積}}{\text{外殻の全質量} - \text{外殻中に含まれた不活性希釈剤の質量}}$$

【0045】つまりOは触媒活性比表面積を意味している。

【0046】本発明により使用すべき液状結合剤の適当な選択により、触媒活性酸化物材料の種類に依存して、本発明による方法により球形及びリング状の外殻触媒を（前記した外殻の厚さの範囲内で）製造することができ、Oについての値は20～30m²/gである。この値は、リング状の酸化物の外殻触媒に対して著しく高く、この値は先行技術による製造方法によって多くとも高めたリン成分を有するヘテロポリ酸のタイプ（ケギン構造タイプ）の酸化物の活性材料に対することが明らかである。

【0047】酸化物の外殻の付着強度についての尺度は、次の回転皿－作業試験であり、この試験については本明細書における全ての付着強度に關している。

【0048】室温で、研磨されたV2A鋼からなる適当な回転皿（傾斜角45°、直径300mm、縁部の高さ100mm、組み込み部材なし）に、その容量の30%まで外殻触媒を充填し、5分間で1分あたり35回転の回転速度で回転させた。この場合に生じる活性材料に關する摩耗量が計量された。充填された外殻触媒上に合計で存在する酸化物の活性材料の量により除算し、100を掛けると摩耗率Aが%で得られる。

【0049】触媒活性の酸化物材料の種類に無関係に、本発明による方法により、原則としてOについての前記した高められた値でも、球形又はリング状の外殻触媒が得られ、Aについてのこの値は<10重量%、たいていは<5重量%で、本明細書中で特に有利に挙げられる液状結合剤の使用の場合に、さらに<0.5重量%である。

【0050】この立場では、全ての方法行程は酸化物の活性材料を備えた担体成形体の本発明による被覆の範囲内において液状結合剤の除去をさしあたり、原則として室温（つまり約25℃）で行っていることが言及される。

【0051】本発明による本質的な特徴は、担体成形体上に前駆体材料ではなく、触媒活性材料自体を設置することである。同様のものを製造するために、通常公知のように触媒活性酸化物の材料の適当な原料から出発し、これはできる限り完全混和の、有利に微細粒の乾燥混合物であり、これは次いでか焼にかけられ、場合により粉碎により微細粒の形に変換される。一般に公知のように、原料がすでに酸化物であるか又は加熱により少なくとも酸素の存在で酸化物に変換することができる化合物であることが重要である。従って、酸化物の他に、出発化合物として、特にハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩又は水酸化物が挙げられる。

【0052】出発化合物の完全混和は、乾燥した形又は湿った形で行うことができる。乾燥した形で行う場合、出発化合物は有利に微細粒粉末として使用され、混合及び場合による圧縮成形の後にか焼にかけられる。しかし、湿った形で完全混和を行うのが有利である。この場合、通常、出発化合物は水溶液又は懸濁液の形で相互に混合される。引き続き、水性の材料を乾燥させ、乾燥の後にか焼させる。乾燥工程を噴霧乾燥により行うのが有利である。この場合生じる粉末は、直接の継続加工のために頻繁に微細粒すぎることが示されている。この場合に、水を添加しながら混練することができる。生じた混練材料は、引き続きか焼にかけられ微細粒の酸化物の活性材料に粉碎される。

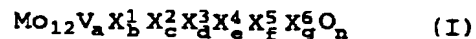
【0053】か焼条件は多様な可能な酸化物の活性材料に対して当業者に公知である。

【0054】本発明による方法は、Mo及びVもしくはMo、Fe及びBiを含有する複合金属酸化物材料の場合に有利である。

【0055】本発明による方法は、一般式I：

【0056】

【化3】



【0057】〔式中、変数は次のものを表す：

X¹ W, Nb, Ta, Cr及び/又はCe

X² Cu, Ni, Co, Fe, Mn及び/又はZn

X³ Sb及び/又はBi

X⁴ 少なくとも1種又はそれ以上のアルカリ金属

X⁵ 少なくとも1種又はそれ以上のアルカリ土類金属

X⁶ Si, Al, Ti及び/又はZr

a 1～6

b 0.2～4

c 0.5～1.8

d 0～40

e 0～2

f 0～4

g 0～40及び

n I中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数〕で示される外殻として設置すべき活性の複合金属酸化物の場合に特に有利であることが示される。

【0058】活性の複合金属酸化物Iの製造は、か焼条件を含めてドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4335973号明細書に記載されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4335973号明細書は活性の複合金属酸化物Iの範囲内で有利な実施態様も開示している。これについては、例えば、一般式Iの変数が次のものを包含するような複合金属酸化物Iが挙げられる：

X¹ W, Nb及び/又はCr

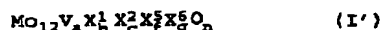
X² Cu, Ni, Co及び/又はFe

X^3 Sb
 X^4 Na及び／又はK
 X^5 Ca, Sr及び／又はBa
 X^6 Si, Al及び／又はTi
a 2.5～5
b 0.5～2
c 0.5～3
d 0～2
e 0～0.2
f 0～1
g 0～1.5及び
n I中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数。

【0059】しかし、特に有利な複合金属酸化物Iは、一般式I'：

【0060】

【化4】



【0061】〔式中、

X^1 W及び／又はNb
 X^2 Cu及び／又はNi
 X^3 Ca及び／又はSr
 X^4 Si及び／又はAl
a 3～4.5
b 1～1.5
c 0.75～2.5
f 0～0.5
g 0～8及び
n I'中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数〕で示されるものである。

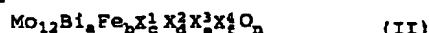
【0062】活性の複合金属酸化物Iを有する本発明により製造された外殻触媒は、特にアクロレインからアクリル酸の接触気相酸化製造のために適している。これは特に球形－又はリング状の外殻触媒に通用する。本明細書中に有利であると記載された特徴（形態、外殻の厚さなど）を有する場合、特に有利である。アクロレインからアクリル酸への接触気相酸化のための一般的な反応条件は、同様にドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4335973号明細書に記載されている。

【0063】本発明による方法は、メタクロレインのメタクリル酸への接触気相酸化のために使用されるような活性の複合金属酸化物及びドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4022212号明細書に記載されたような活性の複合金属酸化物の場合でも適している。

【0064】さらに、本発明による方法は、一般式I：

【0065】

【化5】



【0066】〔式中、変数は次のものを表す：

X^1 ニッケル及び／又はコバルト
 X^2 タリウム、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、
 X^3 リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ及び／又はタングステン、
 X^4 ケイ素、アルミニウム、チタン及び／又はジルコニウム
a 0.5～5
b 0.01～3
c 3～10
d 0.02～2
e 0～5
f 0～10及び
n II中の酸素と異なる元素の原子価及び頻度により決定される数〕で示される、外殻として設置すべき活性の複合金属酸化物の場合にさらに適していることが示される。

【0067】活性の複合金属酸化物IIの製造はか焼条件を含めてドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4023239号明細書に記載されている。

【0068】活性の複合金属酸化物IIを有する本発明による外殻触媒は、特に、プロペンからアクロレインを接触気相酸化により製造するために適している。これは、特に球形－又はリング状の外殻触媒に通用する。本明細書中で有利であると記載された特徴（形状、外殻の厚さなど）を有する場合に有利である。プロペンのアクロレインへの接触気相酸化のための一般的な反応条件は、同様に、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4023239号明細書並びにドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4431957号明細書に記載されている。

【0069】活性の複合金属酸化物IIの前記の外殻触媒は、同様にトープタノール、イソブタン、イソブテン又はトープチルメチルエーテルからメタクロレインを接触気相酸化により製造するためにも適している。この接触気相酸化のための一般的な反応条件はドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4023239号明細書並びにドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4335172号明細書に記載されている。

【0070】さらに、本発明による方法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第4405514号明細書の活性の酸化物材料の場合にも適している。

【0071】もちろん、本発明による方法は、全く一般的に活性の酸化物材料をベースとする外殻触媒の製造のために、特に先行技術の評価の範囲内で本明細書中に記載された接触気相酸化のために適している。これは、酸化物の活性材料が酸素の他に単に1このほかの元素を有する場合に該当する。

【0072】

【発明の効果】本発明による方法の利点は、特に次の点

にある：多様に調節可能な外殻の厚さ、酸化物の活性材料の高い付着性と同時に、その完全に十分な比表面積、1つの並びに異なる担体成形体の表面にわたって観察される得られた外殻の厚さの高められた均一性
この製造方法の十分な生産効率。

【0073】このことは特にリング状の担体成形体の場合に該当する。

【0074】

【実施例】

a) 触媒活性の酸化物材料の製造

A：触媒活性の酸化物材料 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ 、酢酸銅（II）1水和物190gを水2700gに溶かして溶液Iにする。水5500g中で95℃で順番に、七モリブデン酸アンモニウム4水和物860g、メタバナジウム酸アンモニウム143g及びパラタングステン酸アンモニウム7水和物126gを溶かして溶液IIにする。引き続き溶液Iを1回で溶液IIに攪拌混合し、この水性混合物を110℃の噴霧温度で噴霧乾燥した。その後、噴霧粉末を粉末1kgあたり水0.15kgを用いて混練した。

【0075】こうして得られた触媒前駆体を酸素/窒素混合物が供給される循環空気炉中でか焼した。酸素含有量はこの場合、循環空気炉の出口で1.5体積%の O_2 含有量であるように調節される。か焼の範囲内で、混練材料はまず10K/minの速度で300℃に加熱され、引き続きこの温度で6時間保持される。その後、10K/minの速度で400℃に加熱され、この温度でなお1時間保持される。か焼雰囲気内の一定のアンモニア含有量を実現化するために、炉の負荷B（循環空気炉1内部容量あたりの触媒前駆体重量g）、酸素/窒素混合物の導入体積流ES（Nl/h）及び酸素/窒素供給の滞留時間VZ（sec）（循環空気炉の内部容量と供給された酸素/窒素混合物の体積流との割合）を次のように選択した：

B： 250g/l；

ES： 80Nl/h；

VZ： 135sec。

【0076】使用した循環空気炉は31の内部容量を有する。か焼された触媒活性材料を微細粉末に粉砕し、その際、この粉末粒子の50%が1~10 μm のメッシュ幅の篩を通過し、50 μm を上回る最長寸法を有する粒子の割合は1より少なかった。

【0077】B：触媒活性酸化物材料 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_x$ 、

酢酸銅（II）1水和物128g及び酢酸ニッケル（II）4水和物81gを水2700gに溶かして溶液Iにした。水5500gに95℃で順番に七モリブデン酸アンモニウム4水和物860g、メタバナジウム酸アンモニウム143g及びパラタングステン酸アンモニウム7水和物126gを溶かして溶液IIにした。引き続き溶

液Iを1回で溶液IIに攪拌混合し、この水性混合物を110℃の噴霧温度で噴霧乾燥した。その後、この噴霧粉末を粉末1kgあたり水0.15kgで混練した。この混練材料を空気が導入された回転管炉中で3時間の間に400℃に加熱し、引き続き400℃で5時間か焼した。その後、か焼した触媒活性材料を微細粒の粉末に粉砕し、その際、この粉末粒子の50%が1~10 μm のメッシュ幅を有する篩を通過し、50 μm を上回る最長寸法を有する粒子の割合は1%よりも少なかった。

10 【0078】b) 外殻触媒の製造

VS1： リング状の担体成形体（外径7mm、長さ3mm、内径4mm、ステアタイト、45 μm の表面粗さ R_a 及び担体成形体の体積に対する孔容量 ≤ 1 容量%を有する、製造元：Hoechst Ceramtec, DE）28kgを、200lの内部容量の被覆釜（Dragierkessel）（傾斜角90°；Fa. Loedige社, DEのハイコーター）に充填した。引き続きこの被覆釜を16U/minで回転させた。ノズルを介して25分の間に水2000gを担体成形体に吹き付けた。同時に、同じ時空で、触媒活性酸化物粉末aA）10.35kgをシェーキングコンベアを介して、噴霧ノズルの噴霧錐の外側に連続的に供給した。被覆の間に、供給された粉末は完全に担体成形体の表面に収容され、微細粒の酸化物の活性材料の凝集は観察されなかった。粉末及び水の添加を完了した後、2U/分の回転速度で110℃で20分間、加熱空気を被覆釜に供給した。引き続き、250℃でなお2時間、振盪を止めて（シェルフオープン（Hordenofen））空気中で乾燥させた。総質量に対して酸化物の活性材料の割合が27重量%であるリング状の外殻触媒が得られた。この外殻の厚さは、1つの担体成形体の表面並びに異なる担体成形体の表面にわたり230 \pm 50 μm であった。

30

【0079】S1： VS1と同様であるが、水2000gの代わりに、 H_2O 75重量%及びグリセリン25重量%からなる水溶液2000gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230 \pm 25 μm であった。

40

【0080】S2： VS1と同様であるが、水2000gの代わりに、 H_2O 75重量%及びプロピオン酸25重量%からなる水溶液2000gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230 \pm 30 μm であった。

【0081】S3： VS1と同様であるが、水2000gの代わりに、 H_2O 75重量%及びホルムアミド25重量%からなる水溶液2000gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230 \pm 30 μm であった。

50

【0082】S4： VS1と同様であるが、水200

0 gの代わりに、H₂O 75重量%及びエチレングリコール25重量%からなる水溶液2000 gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230±25 μmであった。

【0083】S5： VS1と同様であるが、水2000 gの代わりに、H₂O 75重量%及び1, 4-ブタンジオール25重量%からなる水溶液2000 gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230±30 μmであった。

【0084】S6： VS1と同様であるが、水2000 gの代わりに、H₂O 75重量%及び1, 6-ヘキサジオール25重量%からなる水溶液2000 gを使用した。生じたリング状の外殻触媒はVS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230±25 μmであった。

【0085】S7： S1と同様であるが、触媒活性酸

化物粉末a A) 10.35 kgの代わりに、相応する量の触媒活性酸化物粉末a B)を使用した。生じたリング状の外殻触媒はS1の場合と同様の酸化物活性材料割合を示し、外殻の厚さの変動幅は230±25 μmであった。

【0086】VS2： S1と同様であるが、水2000 gの代わりに、エチレングリコール2000 gを使用した。活性材料で被覆された分離した担体成形体は得られなかった。むしろ多数の成形体の相互に著しい結合が行われた。

【0087】VS3： ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第2909670号明細書の例1 b)を繰り返した。

【0088】c) 触媒活性比表面積O (m²/g)並びにb)からなる外殻触媒の摩耗率A (%)の測定次の表1にO及びAの測定された値が示される。

【0089】

【表1】

外殻触媒	O (m ² /g)	A (%)
VS1	17,5	> 10
S1	23,2	0,1
S2	17,5	0,3
S3	17,4	0,2
S4	23,7	0,1
S5	24,3	0,3
S6	28,5	0,2
S7	23,0	0,2
VS3	17,4	0,1

【0090】d) アクロレインからアクリル酸の接触気相酸化による製造方法

外殻触媒VS1及びS1を次のように塩浴が周囲を流れるモデル接触管中で試験した。

【0091】モデル接触管：V2A-鋼、壁厚2 mm、内径25 mm；モデル接触管1.5 lにそれぞれの外殻触媒を充填した。反応混合物は次の出発組成を有していた。

【0092】アクロレイン5体積%
酸素7体積%

水蒸気10体積%

窒素78体積%

モデル接触管は反応ガス出発混合物3600 Nl/hで負荷される。塩浴の温度は、簡単な通過の際に99モル%のアクロレイン反応が実現するように調節される。

【0093】これについて必要な塩浴温度T並びにアクリル酸形成の選択性Sを次の表2に示した。

【0094】

【表2】

使用した外殻触媒	T [°C]	S [mol-%]
VS1	267	95,2
S1	263	95,3

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
27/14		9155-4H	27/14	Z
		9155-4H		A
45/35			45/35	
47/22		9049-4H	47/22	A

57/055	9049-4H			B
// C07B 61/00	9450-4H	57/055		Z
		C07B 61/00	300	

(72)発明者 ゲルト リンデン
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ケッ
テンガッセ 4